

乳濁液の転相の一原因について

戸 河 里 長 康

乳液転相上の問題

分散媒が液体で分散相も液体である Colloid が 乳濁質 Emulsoid で、いま分散相の直径が 0.1μ 以上の粗粒子の場合は乳濁液 Emulsion と呼ばれ Colloid の範囲外になる訳であるが、実際上は乳濁質は余り例が知られていないので乳濁液が取り扱われている場合が多い。

乳濁液を作るためには、両液は互いにほとんど溶け合わないことが必要であるが、一方が水である場合が通常であるから、いま水に溶けない他の液体を油と総称することにして乳濁液を次の 2 種に区分する。

第 1 は分散媒が水で分散相が油である場合で、水中油滴型乳濁液 O/W と呼ばれるものである。第 2 はその逆で油中水滴型乳濁液 W/O である。

(注) さらに複合型で水中油滴のその油中に、さらに細かい水滴が入ったり、逆に W/O 中の水滴中に微粒子の油滴が含まれているものも生成する、これらは転相可能な状態で時々見られる。

水中油滴型が 2 % のものが最大で、それ以上の濃い乳濁液を作ろうとすれば必ず第三の物質すなわち乳化剤 Emulsifier を必要とするといわれている。①

O/W か W/O 型かいずれになるかはその乳化剤によってきまるといわれている。そして乳濁液が作る 2 種の液体が O/W になったり、W/O になったりすることすなわち相互に変化することが転相 Inversion と呼ばれる現象である。

転相の起こる原因が乳化剤の種類を変えることにあることは、次の実験 (1) (2) でも分かるが、同一乳化剤を用いて、転相を起こさせることはできないか、その条件はどうか調べようとして本研究を行なった。

実 験

(1) きれいな試験管に蒸留水とトルエンとをほぼ等容加えて振っても乳濁液を作らないが、洗剤 (アルコ L) を 1 滴加えて振ると乳濁液を生じ、長く保たれる。そしてその 1 滴を時計皿にとり、1 滴の水と接触させてみると互いに混じ合うので生成した乳濁液は O/W 型であることを知る。

(注) 分散媒と同じ液に接触させた場合は混合し、そうでない場合は混合しないので、この方法は両型の区別に役立つ。②

(2) 上の乳濁液に石灰水を 1 滴加え、生じた上層の乳濁液をとり、同様にして調べると、水と混合せず、逆にトルエンとは混じり合う、したがって W/O 型に転相したことが分かる。

安定度と乳化剤

上の実験で乳化剤を変化させると O/W が安定であったり W/O が安定になったりすることが分かる。一般に、乳化剤によってなぜ乳濁液が安定になるかについて種々の学説が出されている。

乳濁液は元来熱力学的には不安定であって、もし乳化剤がなければ短時間に解消して 2 相に分離するのであるが、乳化剤を加えると容易に解消しなくなって乳濁状態が長く保たれるに外ならない。乳化の原因については

(1) 粘度 乳化剤を加えると粘度が増加して細粒のまま長く浮遊しているという説が初期の時代からあった。

(2) 水化 Fischer とか Glayton は乳化剤と水とが結合して水化物を作りそのために油が滴状になって水中に保たれるという学説を出し、

(3) 界面張力 Donnan は両液間の界面張力が著しく小さくなる。そこで液が互いに合併して大滴となって界面を小さくする力が弱くなり、また油滴が二つ近づいたとき乳化剤がその間にたまって界面張力が弱まり、他の部分によって引き延ばされたりするから 2 滴が合併しにくくなると説いている。

(4) 楔形 Langmuir, Hakens, Donnan, Clark などは、乳化剤の形状で説明し、O/W になるか W/O になるかも楔型をなす乳化剤の形状によると

説き多くの支持を得ていることは周知の通りである。① 実験(1)(2)を比べる場合も合成洗剤には親油性のアルキル基と親水性の基の二部分からなり、実験(1)では後者の断面積が大きいので、油上に単分子層をなすとすれば、O/W 型の乳濁液を作るはずで、実験(2)では Ca^{2+} を加えたため、2本のアルキル基が楔形に開いた乳化剤と変わるので、逆に水が油に取り囲まれ W/O 型に転相したと説明され得る。

乳 化 剤 の 種 類

(1) 分子中に有極性の原子団と無極性の原子団とを有するもの。

Neuberg は親水性を有する長鎖状の有機化合物で、いま R をアルキル基、M を金属とすれば RCO_2M , RSO_3M , RSO_2M , ROSO_3M , ROM などはいずれも乳化剤として有効なことを見出している。セッケンや現在作られている多くの合成洗剤にその例を見られるが、この様な乳化剤は強力で、一度乳化されたものは幾日間も放置しておいた場合、ほとんど解消を起こさない。

(2) セッケンや洗剤でも分子量の大きいものが乳化作用が強いように、コロイドたとえば、卵白、カゼイン、ゼラチン、ペクチン、ラノリンのように分子量の極めて大きいものに乳化作用がある。

(3) 固体の粉末 Al, Zn, Fe, Ni, Cu などの金属粉やそれらの硫酸塩、酸化物、水酸化物、炭素、イオウ、ケイ酸、炭酸カルシウムなど種々の粉末についても実験されている。

一般にこれらの粉末をぬらしやすい方の液体が分散媒、ぬらしにくい方が分散相を構成する。

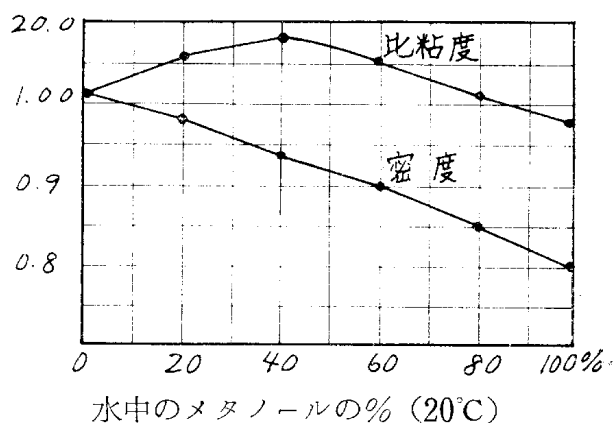
例 W/O 型, Ca, Mg, Zn, Al, Fe とそれらの水酸化物, 炭素等
O/W 型…… CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, PbHAsO_4 , アラビアゴム,
ゼラチン等 ①②

実 験

乳化剤としてのメタノール

(3) 筆者は水とトルエンを用い、これに乳化剤としてまず CH_3OH を取ってみた。 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ に対してすなわち CH_3 が親油性をもち、 H_2O に対して OH が親水性をもつ、最も簡単な乳化剤と考えられたからである。

試薬は特級を用い、メタノールの比重は 0.799 トルエンの比重は 0.858~0.870 水は精製水を用いた。まずメタノールの濃度に対する 20°C における密度および粘度を調べると次図のようになる。



(4) 濃度 20, 40, 50, 60, 80% のメタノール水溶液をつくり、その各 5 g にトルエン 5 g を加えてよく振湯した後静置し、観察した。

20~60% のものは上層がトルエンの層で、80% のものでは下層がトルエンになる。

W/O すなわちトルエン中の水滴型乳濁液は極めて不安定で 5~6 秒でまず透明な層を最上部に生成する。続いて合併 Coalescence が起こり、粒子が互いに合わさって不均一となり、同時に排液 Drainage が行なわれ、両相が他を排除し合って相集っていく。このようにして解消して上下二層になる。上層はこうして全く透明になるが、下層の水中油滴型乳濁液は安定度が大きく、またその状態がメタノールの濃度に関係する。 20°C における実験結果を表記すると次表のようである。

CH ₃ OH の %		20	40	50	60	80
上下の 両層に 分離す る時間	1 回	20秒	45	50	60	79
	2 回	20	48	53	59	80
	3 回	20	45	50	60	80
	平均	20	46	51	60	80
下層の白濁		やや薄い	濃厚	濃厚	やや薄い	透明
解消する時間		10分	数日	半永久的	数時間	数十分

解消の時間は温度との関係が大きい、常温では40~50%のメタノール水滴液中のトルエンの乳濁は数日乃至半永久的に界面の直上に O/W 型の乳濁液が消えないでいる。

乳濁液の解消の過程に次の3種が認められる。第1は分散相の小粒子が分散媒を上昇すると共に次第に合併して大粒は上部、小粒は下部に分布し、上部で逐次透明部を作って分離していく。これは O/W 型の代表的解消過程で水にトルエンを比較的少量入れた場合に、乳化剤としてメタノール、エタノール、酢酸を用いたときに常に認められる。

第2は上の逆で小粒中で分散媒中を下降すると共にその大きさを増し、下部に連続せる相を分離し上層に油相が表われる型で W/O 型の乳濁液の解消されるとき見られた。

第3は表面と底との両側から界面に向って清澄になっていく、粒子の合併速度と排液速度とが大体釣合っている。80%のメタノールと等容のトルエンを混ぜたとき認められたがこの場合は分離が速かに起こって O/W と W/O との区別は困難であった。

(5) 温度の影響 50°Cに暖めるとどれも30~40秒ほどで解消が起こって透明になるが、放冷すると再び乳濁液となる。

(6) 転相 水に3 mlほどのトルエンを入れ、さらにメタノール1~2滴を試験管の壁に沿って静かに加え、管を軽く揺ると上層が白濁し、明らかに W/O 型の乳濁液を生ずる。

メタノールの代りにエタノールを用いても全く同様に W/O 型乳濁液が見られる。

次にこの試験管を強く振盪し、放置しておく、白濁は下層に移行し、O/W に転相する。

O/W 型に変わる理由として乳化剤の分配率を調べる必要が感ぜられる。

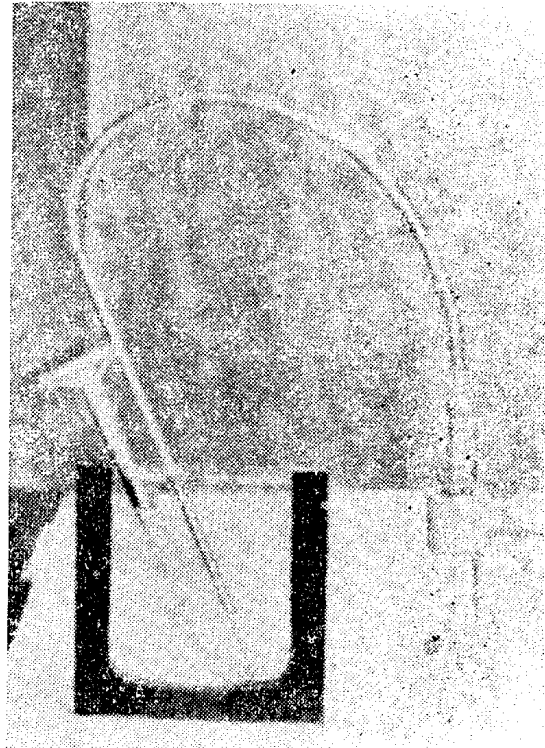
(7) 水とトルエンに対するメタノールの分配率

水3.00 gにトルエン6.00 gを加え、これにメタノール3.00 gを混ぜよく振って生成した乳濁液を翌日まで放置し、上層のトルエンの層を試験管に2.88 g取ったこれに金属ナトリウムの小片を加え、図のように装置し、

一昼夜放置し発生した水素を10mlのメスシリンダーに捕集した所20°Cで5.20mlあった。

この水素の量よりトルエンと水との等量中に分配するメタノールの量を計算すれば、トルエン中に1.28%、水中に99.72%ということになって著しく水中に偏在している事を知る。

さらにエタノールについても同様の実験をした所、トルエン中には微量という外なく、ほとんど全部が水の方に溶け、メタノール以上に分配が水に偏るのを見る。



分配率の測定法

(8) 電解質の影響 トルエン、水、メタノール系の乳濁液に KCl 、 KI 、 BaCl_2 、 AlCl_3 の極めて少量を加え、それぞれ加えない場合と W/O、O/W 型乳濁液の安定度を比較してみたが、影響は全く見られない。

考 察

(1) 実験(1)(2)と実験(4)とを比較すると乳濁液の安定度に関して2種に分類するのが適当と考えられる。(1)(2)の洗剤やセッケンを乳化剤に用いた場合のように乳濁液の安定度が頗る大きく、また乳化剤によって O/W 型か W/O 型かも確定する場合で Langmuir 等の楔形説でよく説明され得るので、いま一つは実験(4)以下で扱ったような比較的不安定な乳濁液で、乳化剤の分量や加え方によって O/W になったり W/O になったりし、同一乳化剤で転相が起こり得る場合である。本研究は後者いわば一時的乳濁液を対象としたものである。

(2) 実験(4)において乳濁液の安定度は40~50%付近が最大で両端ほど安定度が減ずるのを実験(3)のメタール溶液の比粘度と比較対象すると関係があ

ることが認められる。すなわち粘度の大きいために乳濁液の安定度が増すことは事実と思われる。

(3) 濃度によって解消の時間が異なるのは合併は比較的速に行なわれるのを見るから、排液がメタノール濃度が大きくなるにしたがってトルエンとの比重が近くなり、速度が減ずることに関係があると考えられる。

(4) 実験(5)で50℃以上で急に透明になるのは温度を上げると分子間の凝集力が極めて小さくなり、界面張力が直線的に小さくなっていくためであろう。

(5) 実験(6)でメタノールを静かにトルエンに加え静かに揺り動かしたときは W/O ができるのにこれを激しく振盪すると O/W に転相することと実験(7)で $2\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{ONa} + \text{H}_2$ の反応を利用してトルエンと水との間のメタノールの分配率を見ると非常に水側に偏っておる (エタノールはさらに偏っている) ことを見た。両者を総合すると振盪の仕方如何によるとよくいわれているが、その一原因は乳化剤が多量に存在する側の液体が分散媒となり、少量の側が分散相となる場合があるものと考えられる。

トリエンとメタノールとは互いに完全に溶解し合うのにもかかわらず、99.72%も水に分配されるのは、 CH_3 基間の親油性よりも OH 基と水との間の水素結合が極めて強いことを示す。そこで振盪後のみについて言えばメタノールの親水性はトルエンに対する親油性に勝るので、親油性より親水性のほうが強いものは O/W 型を形成するに有利である④という説に矛盾しないが、始め W/O を形成しているときには (安定度は小さいけれども) 一概にこういえないことになる。

(6) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ と H_2O 系の乳濁液では懸濁質とは異なって電解質の影響は見られず O/W にも W/O にもほとんど関係がないので乳濁液の存在は荷電に理由を求め得ないといえよう。

結 言

1. 永久的乳濁質と一時的乳濁質とに分類して考えると、その間に差が見られ後者は前者のように乳化剤の楔形によって O/W か W/O かが確定

せず、同一乳化剤で転相が起こると考えられる。

2. 後者の例として $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ と H_2O に対して CH_3OH および $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ を乳化剤として調べ、また、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ と H_2O に対する CH_3OH の分配率を Na を利用して測定し、 W/O 型より O/W 型乳濁液に転相し得る理由を考察した。

文 献

- ① 鮫島実三郎著 膠質学
- ② 浅岡忠知著 コロイド化学
- ③ 伊勢村寿三 化学の研究 第9集
- ④ DTSHN著 北原・青木訳 コロイドと界面化学